

0014330907

Related WPI Acc No: 2004-533764

XRAM Acc no: C2004-191447

Patent Assignee: BASELL POLYOLEFINE GMBH (BASE)

Inventor: BERTHOLD J; BOEHM L; KRUEMPEL P; MANTEL R

Patent Family ( 1 patents, 1 countries )

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
DE 10259491	A1	20040701	DE 10259491	A	20021219	200450	B

Priority Applications (no., kind, date): DE 10259491 A 20021219

## Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
DE 10259491	A1	DE	5	0	

Alerting Abstract DE A1 102 59 491

NOVELTY - Polyethylene moulding material (I) with a multi-modal mol. wt. distribution, with a density  $\text{g/cm}^3$  at 23(deg)C and an MFI 190/5 of 1.2-1.6 dg/min, comprising (A) 50-58 wt% low-mol. wt. ethylene, 18-22 wt% of a high-mol. wt. copolymer of ethylene and a 4-8C olefin and (C) 24-28 wt% ultrahigh-mol. wt. copolymer.

**DESCRIPTION** - An **INDEPENDENT CLAIM** is also included for a method for the production of (I) by polymerisation at 20-120(deg)C and 2-10 bar in presence of a highly-active Ziegler catalyst comprising a compound and an organoaluminum compound; polymerisation is carried out in 3 stages, using hydrogen wt. of the polyethylene produced in each stage.

USE - For the production of hollow articles with a capacity of 200-2000 ml, by extrusion-blow moulding (claimed).

**ADVANTAGE** - Polyethylene moulding material with better blow-moulding properties (for production of products), especially a high melt strength which enables stable extrusion over a long period and a control for optimum control of wall thickness.

## Technology Focus

**POLYMERS** - Preferred Components: Copolymer (B) contains only 0.3-0.6 wt% 4-8C comonomer and contains 1-2 wt% comonomer(s). Preferred Material: Material (I) with a viscosity number (*ISO/R 1191*; (deg)C) of 260-340 (preferably 280-320) cm<sup>3</sup>/g, a swelling rate of 125-140%, a notched impact strength environmental stress cracking resistance (Full Notch Creep Test) of 10-20 hours. Preferred Method: Hyd are adjusted so that the viscosity numbers of the products (A in stage 1, A plus B in stage 2, A plus B plu 70-90, 150-180 and 260-340 (preferably 280-320) cm<sup>3</sup>/g respectively.

**Title Terms /Index Terms/Additional Words:** POLYETHYLENE; MOULD; MATERIAL; PRODUCE; CONTAINER; COMPRISE; LOW; MOLECULAR; WEIGHT; ETHYLENE; HOMOPOLYMER; HIGH OLEFIN; ULTRAHIGH



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 59 491 A1** 2004.07.01

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 59 491.0**  
(22) Anmeldetag: **19.12.2002**  
(43) Offenlegungstag: **01.07.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08L 23/06**  
**C08F 210/02, C08F 2/18, B29C 49/00,**  
**C08J 5/00**

(71) Anmelder:  
**Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling, DE**

(72) Erfinder:  
**Berthold, Joachim, Dr., 65779 Kelkheim, DE;**  
**Böhm, Ludwig, Prof., 65795 Hattersheim, DE;**  
**Krümpel, Peter, Dipl.-Ing., 65520 Bad Camberg,**  
**DE; Mantel, Rainer, Dipl.-Ing., 68165 Mannheim,**  
**DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Polyethylen Formmasse zum Herstellen von Behältern durch Blasformen und damit hergestellte Kleinhohlkörper**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Polyethylen-Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die sich besonders eignet zum Blasformen von Kleinhohlkörpern mit einem Fassungsvermögen im Bereich von 200 bis 2000 ml. Die Formmasse besitzt eine Dichte bei einer Temperatur von 23°C im Bereich von 0,956 bis 0,958 g/cm<sup>3</sup> und einen MFI<sub>190/5</sub> im Bereich von 1,2 bis 1,6 dg/min. Sie enthält 50 bis 58 Gew.-% eines niedermolekularen Ethylenhomopolymers A, 18 bis 22 Gew.-% eines hochmolekularen Copolymers B aus Ethylen und einem anderen Olefin mit 4 bis 8 C-Atomen und 24 bis 28 Gew.-% eines ultra-hochmolekularen Ethylencopolymers C.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyethylen Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die sich besonders eignet zum Blasformen von Kleinhohlkörpern mit einem Fassungsvermögen im Bereich von 200 bis 2000 ml, und ein Verfahren zum Herstellen dieser Formmasse in Gegenwart eines katalytischen Systems aus Ziegler Katalysator und Cokatalysator über eine mehrstufige, aus aufeinanderfolgenden Flüssigphasenpolymerisationen bestehenden Reaktionsabfolge. Die Erfindung betrifft ferner aus der Formmasse durch Blasformen hergestellte Kleinhohlkörper.

## Stand der Technik

[0002] Polyethylen wird in großem Umfang zur Herstellung von Formteilen aller Art verwendet, zu denen ein Werkstoff mit besonders hoher mechanischer Festigkeit, hoher Korrosionsbeständigkeit und absolut zuverlässiger Langzeitbeständigkeit benötigt wird. Polyethylen hat zudem den besonderen Vorteil, dass es daneben auch eine gute chemische Beständigkeit aufweist und ein geringes Eigengewicht besitzt.

[0003] Die EP-A-603,935 beschreibt bereits eine Formmasse auf Basis von Polyethylen, die eine bimodale Molmassenverteilung besitzt und die sich zur Herstellung von Formteilen mit guten mechanischen Eigenschaften eignet.

[0004] Ein Werkstoff mit einer noch weiter verbreiterten Molmassenverteilung ist in der US-PS 5,338,589 beschrieben und wird mit einem hochaktiven Katalysator hergestellt, der aus der WO 91/18934 bekannt ist und bei dem das Magnesiumalkoholat als gelförmige Suspension eingesetzt wird. Überraschend wurde gefunden, dass der Einsatz dieses Werkstoffes in Formteilen, insbesondere in Röhren, eine gleichzeitige Verbesserung der in teilkristallinen Thermoplasten üblicherweise gegenläufigen Eigenschaften Steifigkeit und Kriechneigung einerseits und Spannungsrisssbeständigkeit und Zähigkeit andererseits ermöglicht.

[0005] Die bekannten bimodalen Produkte zeichnen sich aber insbesondere durch eine relativ geringe Schmelzefestigkeit bei der Verarbeitung aus. Dabei kommt es immer wieder zum Aufreißen der Formteile im Schmelzezustand während der Verfestigung und damit zu unannehmbaren Instabilitäten im Extrusionsprozess. Ferner wird, insbesondere bei der Herstellung dickwandiger Behälter, eine Ungleichmäßigkeit der Wanddicke beobachtet, deren Ursache ein Abfließen der Schmelze vom oberen in räumlich tiefer gelegene untere Bereiche ist.

## Aufgabenstellung

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war somit die Entwicklung einer Polyethylen Formmasse, mit der sich gegenüber allen bekannten Werkstoffen

eine noch bessere Verarbeitung zu Kleinhohlkörpern nach dem Blasformverfahren ermöglichen lässt. Insbesondere soll die Formmasse durch ihre besonders hohe Schmelzefestigkeit einen stabilen Extrusionsprozess über eine lange Zeitdauer ermöglichen und durch ihre gezielt eingestellte Schwellrate eine optimale Wanddickensteuerung zulassen.

[0007] Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Formmasse der eingangs genannten Gattung, deren Kennzeichenmerkmale darin zu sehen sind, dass sie 50 bis 58 Gew.-% eines niedermolekularen Ethylenhomopolymers A, 18 bis 22 Gew.-% eines hochmolekularen Copolymers B aus Ethylen und einem anderen Olefin mit 4 bis 8 C-Atomen und 24 bis 28 Gew.-% eines ultrahochmolekularen Ethylen-copolymers C enthält, wobei alle Prozentangaben bezogen sind auf das Gesamtgewicht der Formmasse.

[0008] Die Erfindung betrifft ferner auch ein Verfahren zum Herstellen dieser Formmasse in kaskadierter Suspensionspolymerisation und Kleinhohlkörper mit einem Fassungsvermögen im Bereich von 200 bis 2000 ml aus dieser Formmasse mit ganz hervorragenden mechanischen Festigkeitseigenschaften.

[0009] Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse besitzt eine Dichte bei einer Temperatur von 23 °C im Bereich von 0,956 bis 0,958 g/cm<sup>3</sup> und eine breite trimodale Molmassenverteilung. Das hochmolekulare Copolymer B enthält nur geringe Anteile an weiteren Olefinmonomereinheiten mit 4 bis 8 C-Atomen, nämlich von 0,3 bis 0,6 Gew.-%. Beispiele für solche Comonomere sind 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen oder 4-Methylpenten-1. Das ultrahochmolekulare Ethylenhomo- oder -copolymer C enthält ebenfalls eines oder mehrere der vorstehend genannten Comonomeren in einer Menge im Bereich von 1 bis 2 Gew.-%.

[0010] Die erfindungsgemäße Formmasse besitzt ferner einen Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, ausgedrückt als MFI<sub>190/5</sub>, im Bereich von 1,2 bis 1,6 dg/min und eine Viskositätszahl VZ<sub>ges</sub>, gemessen nach ISO/R 1191 in Dekalin bei einer Temperatur von 135 °C, im Bereich von 260 bis 340, insbesondere von 280 bis 320 cm<sup>3</sup>/g.

[0011] Die Trimodalität kann als Maß für die Lage der Schwerpunkte der drei Einzelmolmassenverteilungen mit Hilfe der Viskositätszahlen VZ nach ISO/R 1191 der in den aufeinanderfolgenden Polymerisationsstufen gebildeten Polymeren beschrieben werden. Hierbei sind folgende Bandbreiten der in den einzelnen Reaktionsstufen gebildeten Polymeren zu berücksichtigen:

Die an dem Polymer nach der ersten Polymerisationsstufe gemessene Viskositätszahl VZ<sub>1</sub> ist identisch mit der Viskositätszahl VZ<sub>A</sub> des niedermolekularen Polyethylens A und liegt erfindungsgemäß im Bereich von 70 bis 90 cm<sup>3</sup>/g.

[0012] Die an dem Polymer nach der zweiten Polymerisationsstufe gemessene Viskositätszahl VZ<sub>2</sub> entspricht nicht VZ<sub>B</sub> des in der zweiten Polymerisationsstufe gebildeten höhermolekularen Polyethylens B,

die sich nur rechnerisch bestimmen lässt, sondern sie stellt die Viskositätszahl des Gemisches aus Polymer A plus Polymer B dar.  $VZ_2$  liegt erfindungsgemäß im Bereich von 150 bis 180  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

[0013] Die an dem Polymer nach der dritten Polymerisationsstufe gemessene Viskositätszahl  $VZ_3$  entspricht nicht  $VZ_c$  für das in der dritten Polymerisationsstufe gebildete ultrahochmolekulare Copolymer C, die sich ebenfalls nur rechnerisch ermitteln lässt, sondern sie stellt die Viskositätszahl des Gemisches aus Polymer A, Polymer B plus Polymer C dar.  $VZ_3$  liegt erfindungsgemäß im Bereich von 260 bis 340, insbesondere von 280 bis 320  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

[0014] Das Polyethylen wird durch Polymerisation der Monomeren in Suspension bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 90 °C, vorzugsweise von 80 bis 90 °C, einem Druck im Bereich von 2 bis 10 bar und in Gegenwart eines hochaktiven Ziegler-Katalysators erhalten, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist. Die Polymerisation wird dreistufig, d.h. in drei hintereinander geschalteten Stufen geführt, wobei die Molmasse jeweils mit Hilfe von zudosiertem Wasserstoff geregelt wird.

[0015] Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse kann neben dem Polyethylen noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldeaktivatoren, peroxidzerstörende Verbindungen, basische Costabilisatoren in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, aber auch Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel oder Kombinationen von diesen in Gesamtmengen von 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

[0016] Die erfindungsgemäße Formmasse eignet sich besonders gut zur Herstellung von Kleinhohlkörpern nach dem Blasformverfahren, indem die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250 °C plastifiziert und dann durch eine Düse in eine Blasform ausgepresst und dort abgekühlt wird.

[0017] Die erfindungsgemäße Formmasse lässt sich besonders gut nach dem Blasformverfahren zu Kleinhohlkörpern verarbeiten, weil sie eine Schwellrate im Bereich von 125 bis 140 besitzt, und die damit hergestellten Kleinhohlkörper weisen besonders hohe mechanische Festigkeit auf, weil die erfindungsgemäße Formmasse eine Kerbschlagzähigkeit (ISO) im Bereich von 8 bis 14  $\text{kJ}/\text{m}^2$  und eine Spannungsrissfestigkeit (FNCT) im Bereich von 10 bis 20 h besitzt.

[0018] Die Kerbschlagzähigkeit<sub>ISO</sub> wird nach der ISO 179-1/1eA/DIN 53453 bei -30 °C gemessen. Die Dimension der Probe beträgt 10 × 4 × 80 mm, wobei eine V-Kerbe mit einem Winkel von 45°, einer Tiefe von 2 mm und einem Kerbgrundradius von 0,25 mm eingenetzt wird.

## Stand der Technik

[0019] Die Spannungsrissfestigkeit der erfindungsgemäßen Formmasse wird nach einer internen Messmethode ermittelt und in h angegeben. Diese Labormethode ist von M. Fleißner in Kunststoffe 77 (1987), S. 45 ff, beschrieben und entspricht der inzwischen geltenden ISO/CD 16770. Die Publikation zeigt, dass zwischen der Bestimmung des langsamen Risswachstums im Zeitstandversuch an rundum gekerbten Probestäben und dem spröden Ast der Zeitstandsinnendruckprüfung nach ISO 1167 ein Zusammenhang besteht. Eine Verkürzung der Zeit bis zum Versagen wird durch die Verkürzung der Rissinitiierungszeit durch die Kerbe (1,6 mm/Rasierklinge) in Ethylenglykol als spannungsrissförderndem Medium bei einer Temperatur von 80 °C und einer Zugspannung von 3,5 MPa erreicht. Die Probenherstellung erfolgt, indem drei Probekörper mit den Abmessungen 10 × 10 × 90 mm aus einer 10 mm dicken Pressplatte herausgesägt werden. Die Probekörper werden rundum mit einer Rasierklinge in einer eigens dafür angefertigten Kerbvorrichtung (siehe Abbildung 5 in der Publikation) in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm.

## Ausführungsbeispiel

[0020] Die Polymerisation von Ethylen wurde in einem kontinuierlichen Verfahren in drei hintereinander in Serie geschalteten Reaktoren betrieben. In den ersten Reaktor wurde ein Ziegler Katalysator, der nach der Vorschrift der WO 91/18934, Beispiel 2, hergestellt wurde und in der WO die Operations-Nummer 2.2 hat, in einer Menge von 0,08 mmol/h eingespeist, zusätzlich ausreichend Suspensionsmittel (Hexan), Ethylen und Wasserstoff. Die Menge an Ethylen (= 75,6 kg/h) und die Menge an Wasserstoff (68 g/h) wurden so eingestellt, dass im Gasraum des ersten Reaktors ein prozentualer Anteil von 25 bis 26 Vol.-% Ethylen und ein prozentualer Anteil von 65 Vol.-% Wasserstoff gemessen wurden, der Rest war ein Gemisch aus Stickstoff und verdampftem Suspensionsmittel.

[0021] Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 84 °C durchgeführt.

[0022] Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem der prozentuale Anteil an Wasserstoff im Gasraum auf 7 bis 9 Vol.-% reduziert war und in den neben einer Menge von 28 kg/h an Ethylen zusätzlich eine Menge von 120 g/h an 1-Buten zugegeben wurden. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte über eine  $\text{H}_2$ -Zwischenentspannung. Im Gasraum des zweiten Reaktors wurden 73 Vol.-% Ethylen, 8 Vol.-% Wasserstoff und 0,82 Vol.-% 1-Buten gemessen, der Rest war ein Gemisch aus Stickstoff und verdampftem Suspensionsmittel.

[0023] Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 83 °C durchgeführt.

[0024] Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde über eine weitere  $H_2$ -Zwischenentspannung, mit der die Menge an Wasserstoff in dem Gasraum im dritten Reaktor auf 2,5 Vol.-% eingestellt wurde, in den dritten Reaktor überführt.

[0025] In den dritten Reaktor wurde neben einer Menge von 36 kg/h an Ethylen zusätzlich eine Menge von 420 g/h 1-Buten eingegeben. Im Gasraum des dritten Reaktors wurde ein prozentualer Anteil an Ethylen von 87 Vol.-%, ein prozentualer Anteil von Wasserstoff von 2,5 Vol.-% und ein prozentualer Anteil von 1-Buten von 1,2 Vol.-% gemessen, der Rest war ein Gemisch aus Stickstoff und verdampftem Suspensionsmittel.

[0026] Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 83 °C durchgeführt.

[0027] Die für die vorstehend beschriebene, kaskadierte Fahrweise erforderliche Langzeitaktivität des Polymerisationskatalysators wurde durch einen speziell entwickelten Ziegler Katalysator mit der in der eingangs genannten WO 91/18934 angegebenen Zusammensetzung gewährleistet. Ein Maß für die Tauglichkeit dieses Katalysators ist seine extrem hohe Wasserstoffansprechbarkeit und seine über eine lange Zeitdauer von 1 bis 8 h gleichbleibend hohe Aktivität.

[0028] Die den dritten Reaktor verlassende Polymersuspension wird nach Abtrennen des Suspensionsmittels und Trocknen des Pulvers der Granulierung zugeführt.

[0029] Die für die nach Beispiel 1 hergestellte Polyethylen Formmasse geltenden Viskositätszahlen und Mengenanteile  $w_A$ ,  $w_B$  und  $w_C$  an Polymer A, B und C sind in der nachfolgend aufgeführten Tabelle 1 angegeben.

[0030]

Tabelle 1

Beispiel	1
$w_A$ [Gew.-%]	54
$w_B$ [Gew.-%]	20
$w_C$ [Gew.-%]	26
$VZ_1$ [cm <sup>3</sup> /g]	80
$VZ_2$ [cm <sup>3</sup> /g]	165
$VZ_{ges}$ [cm <sup>3</sup> /g]	304
SR	136 %
FNCT	18 h
$KSZ_{ISO}$	11 kJ/m <sup>2</sup>

[0031] Die Abkürzungen der physikalischen Eigenschaften in der Tabelle 2 haben die folgende Bedeutung:

[0032] – SR (= Schwellrate) in [%] gemessen in einem Hochdruckkapillarrheometer bei einer Scherrate von 1440 1/s in einer 2/2 Rundlochdüse mit einem konischen Einlauf (Winkel = 15 °) bei einer Temperatur von 190 °C.

[0033] – FNCT = Spannungsrisbeständigkeit (Full Notch Creep Test) gemessen nach der internen Messmethode nach M. Fleißner in [h],

[0034] –  $KSZ_{ISO}$  = Kerbschlagzähigkeit, gemessen nach ISO 179-1/1eA/DIN 53453 in [kJ/m<sup>2</sup>] bei –30 °C,

## Patentansprüche

1. Polyethylen-Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die eine Dichte bei einer Temperatur von 23 °C im Bereich von 0,956 bis 0,958 g/cm<sup>3</sup> besitzt und einen  $MFI_{190/5}$  im Bereich von 1,2 bis 1,6 dg/min und die 50 bis 58 Gew.-% eines niedermolekularen Ethylenhomopolymers A, 18 bis 22 Gew.-% eines hochmolekularen Copolymers B aus Ethylen und einem anderen Olefin mit 4 bis 8 C-Atomen und 24 bis 28 Gew.-% eines ultrahochmolekularen Ethylen-Copolymers C enthält, wobei alle Prozentangaben bezogen sind auf das Gesamtgewicht der Formmasse.

2. Polyethylen-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das hochmolekulare Copolymer B geringe Anteile an Comonomer mit 4 bis 8 C-Atomen von 0,3 bis 0,6 Gew.-% enthält, bezogen

auf das Gewicht an Copolymer B, und dass das ultra-hochmolekulare Ethylencopolymer C Comonomere in einer Menge im Bereich von 1 bis 2 Gew.-% enthält, bezogen auf das Gewicht von Copolymer C.

3. Polyethylen-Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Comonomer 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methylpenten-1 oder Mischungen von diesen enthält.

4. Polyethylen-Formmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Viskositätszahl  $VZ_{ges}$ , gemessen nach ISO/R 1191 in Dekalin bei einer Temperatur von 135 °C, im Bereich von 260 bis 340 cm<sup>3</sup>/g besitzt, vorzugsweise von 280 bis 320 cm<sup>3</sup>/g.

5. Polyethylen Formmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schwellrate im Bereich von 125 bis 140 % besitzt, dass sie eine Kerbschlagzähigkeit (ISO) im Bereich von 8 bis 14 kJ/m<sup>2</sup> besitzt und dass sie eine Spannungsrissfestigkeit (FNCT) im Bereich von 10 bis 20 h besitzt.

6. Verfahren zum Herstellen einer Polyethylen-Formmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Polymerisation der Monomeren in Suspension bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120 °C, einem Druck im Bereich von 2 bis 10 bar und in Gegenwart eines hochaktiven Ziegler-Katalysators durchgeführt wird, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation dreistufig geführt wird, wobei die Molmasse des in jeder Stufe hergestellten Polyethylens jeweils mit Hilfe von Wasserstoff geregelt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Polymerisationsstufe die Wasserstoffkonzentration so eingestellt wird, dass die Viskositätszahl  $VZ_1$  des niedermolekularen Polyethylens A im Bereich von 70 bis 90 cm<sup>3</sup>/g liegt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Polymerisationsstufe die Wasserstoffkonzentration so eingestellt wird, dass die Viskositätszahl  $VZ_2$  des Gemisches aus Polymer A plus Polymer B im Bereich von 150 bis 180 cm<sup>3</sup>/g liegt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der dritten Polymerisationsstufe die Wasserstoffkonzentration so eingestellt wird, dass die Viskositätszahl  $VZ_3$  des Gemisches aus Polymer A, Polymer B plus Polymer C im Bereich von 260 bis 340 cm<sup>3</sup>/g liegt, insbesondere von 280 bis 320 cm<sup>3</sup>/g.

10. Verwendung einer Polyethylen Formmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Kleinhohlkörpern mit einem Inhalt im Bereich von 200 bis 2000 ml, wobei die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250 °C plastifiziert und dann durch eine Düse in eine Blasform gepreßt und dort abgekühlt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

```
      #          ##
      #
#####   ###   ##  ##   #   #####
#   #       #   ##   #   #   #
  #       #   #   #   ###
  #       #   #   #   #   #
#   #       #   #   #   #
#####   #####   ##  ##   ##
```

Job : 141  
Date: 10/04/2007  
Time: 12:50:07 PM



⑲ Aktenzeichen: 199 45 980.0  
⑳ Anmeldetag: 24. 9. 1999  
㉔ Offenlegungstag: 29. 3. 2001

⑦① Anmelder:  
Elenac GmbH, 77694 Kehl, DE

⑦② Erfinder:  
Berthold, Joachim, Dr., 65779 Kelkheim, DE; Böhm,  
Ludwig, Prof., 65795 Hattersheim, DE; Enderle,  
Johannes-Friedrich, Dr., 60318 Frankfurt, DE;  
Schubbach, Reinhard, Dipl.-Ing., 65527  
Niedernhausen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Polyethylen Formmasse mit verbesserter ESCR-Steifigkeitsrelation und Schwellrate, Verfahren zu ihrer Herstellung und daraus hergestellte Hohlkörper

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine Polyethylen Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die eine Gesamtdichte von  $\geq 0,940 \text{ g/cm}^3$  besitzt und einen  $\text{MFI}_{190/5}$  im Bereich von 0,01 bis 10 dg/min. Die erfindungsgemäße Formmasse enthält eine Menge von 30 bis 60 Gew.-% an niedermolekularem Ethylenhomopolymer A, das eine Viskositätszahl  $\text{VZ}_A$  im Bereich von 40 bis 150  $\text{cm}^3/\text{g}$  besitzt, eine Menge von 30 bis 65 Gew.-% an hochmolekularem Copolymer B aus Ethylen und einem weiteren Olefin mit 4 bis 10 C-Atomen, das eine Viskositätszahl  $\text{VZ}_B$  im Bereich von 150 bis 800  $\text{cm}^3/\text{g}$  besitzt, und eine Menge von 1 bis 30 Gew.-% an ultrahochmolekularem Ethylenhomopolymer C, das eine Viskositätszahl  $\text{VZ}_C$  im Bereich von 900 bis 3000  $\text{cm}^3/\text{g}$  besitzt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen der Formmasse in einem Dreistufenprozess und Hohlkörper aus der erfindungsgemäßen Formmasse.



Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyethylen Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung und ein Verfahren zur Herstellung dieser Formmasse in Gegenwart eines katalytischen Systems aus Ziegler Katalysator und Cokatalysator über eine mehrstufige aus aufeinanderfolgenden Flüssigphasenpolymerisationen bestehenden Reaktionsabfolge und aus der Formmasse durch Blasformextrusion hergestellte Hohlkörper.

Polyethylen wird in großem Umfang zur Herstellung von Formteilen und Behältnissen verwendet, weil für viele Formteile und Behältnisse ein Werkstoff mit besonders hoher mechanischer Festigkeit, hoher Korrosionsfestigkeit und absolut zuverlässiger Langzeitbeständigkeit benötigt wird, der auch eine gute chemische Beständigkeit aufweist und insbesondere für Flaschen, Kanister und Treibstoffbehälter in Kraftfahrzeugen verwendet werden kann.

Die EP-A-603,935 beschreibt bereits eine Formmasse auf Basis von Polyethylen, die eine bimodale Molmassenverteilung besitzt und die sich unter anderem auch zur Herstellung von Rohren eignet.

Ein Rohstoff mit einer noch weiter verbreiteten Molmassenverteilung ist in der US-PS 5,338,589 beschrieben und wird mit einem hochaktiven Katalysator hergestellt, der aus der WO 91/18934 bekannt ist und bei dem das Magnesiumalkoholat als gelförmige Suspension eingesetzt wird. Überraschend wurde gefunden, daß der Einsatz dieses Werkstoffes in Formteilen, insbesondere in Rohren, eine gleichzeitige Verbesserung der in teilkristallinen Thermoplasten üblicherweise gegenläufigen Eigenschaften Steifigkeit und Kriechneigung einerseits und Spannungsrißbeständigkeit und Zähigkeit andererseits ermöglicht.

Die bekannten bimodalen Produkte zeichnen sich insbesondere durch eine gute Verarbeitbarkeit bei gleichzeitig herausragender Spannungsriß-Steifigkeitsrelation aus. Diese Eigenschaftskombination ist von besonderer Bedeutung bei der Herstellung von Hohlkörpern wie Flaschen, Kanister und Treibstoffbehälter in Kraftfahrzeugen aus Kunststoff. Neben dieser Eigenschaftskombination ist aber für die Herstellung von Hohlkörpern aus Kunststoff eine möglichst hohe Schwellrate der Kunststoffschmelze notwendig, weil die Schwellrate bei der Blasformextrusion unmittelbar dafür verantwortlich ist, dass sich die Wanddickensteuerung, die Ausbildung der Schweißnaht und die Verschweißbarkeit bei der Fertigung im Betrieb optimal einstellen lassen. Es ist bekannt, dass sich Kunststoffe mit hohen Schwellraten mit sogenannten Phillips-Katalysatoren, das sind Polymerisationskatalysatoren auf Basis von Chromverbindungen, gut erzeugen lassen. Die so hergestellten Kunststoffe besitzen aber eine ungünstige Spannungsriß-Steifigkeitsrelation im Vergleich zu den bekannten Kunststoffen mit bimodaler Molmassenverteilung.

Aus der EP-A-0 797 599 ist ein Verfahren bekannt, das in aufeinanderfolgenden Gasphasen- und Flüssigphasenpolymerisationen sogar ein Polyethylen mit einer trimodalen Molmassenverteilung liefert. Dieses Polyethylen eignet sich zwar schon sehr gut zur Herstellung von Hohlkörpern in Blasformextrusionsanlagen, ist jedoch in seinem Verarbeitungsverhalten noch verbesserungswürdig, wegen der noch zu niedrigen Schwellrate der Kunststoffschmelze.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Entwicklung einer Polyethylen Formmasse, mit der sich gegenüber allen bekannten Werkstoffen ein noch besseres Verhältnis von Steifigkeit zu Spannungsrißfestigkeit realisieren läßt und das außerdem eine hohe Schwellrate seiner Schmelze besitzt, die bei der Herstellung von Hohlkörpern nach dem Blasformextrusionsverfahren eine optimale Wanddickensteuerung zulässt und gleichzeitig eine hervorragende Schweißnahtausbildung und Wanddickenverteilung ermöglicht.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Formmasse der eingangs genannten Gattung, deren Kennzeichenmerkmale darin zu sehen sind, dass sie 30 bis 60 Gew.-% eines niedermolekularen Ethylenhomopolymers A, 65 bis 30 Gew.-% eines hochmolekularen Copolymers B aus Ethylen und einem anderen Olefin mit 4 bis 10 C-Atomen und 1 bis 30 Gew.-% eines ultrahochmolekularen Ethylenhomo- oder -copolymers C enthält, wobei alle Prozentangaben bezogen sind auf das Gesamtgewicht der Formmasse.

Die Erfindung betrifft ferner auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Formmasse in kaskadierter Suspensionspolymerisation und Hohlkörper aus dieser Formmasse mit ganz hervorragenden mechanischen Festigkeitseigenschaften.

Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse besitzt eine Dichte bei einer Temperatur von 23°C im Bereich von  $\geq 0,940 \text{ g/cm}^3$  und eine breite trimodale Molmassenverteilung. Das hochmolekulare Copolymer B enthält geringe Anteile von bis zu 5 Gew.-% an weiteren Olefinmonomereinheiten mit 4 bis 10 C-Atomen. Beispiele für solche Comonomere sind 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen oder 4-Methylpenten-1. Das ultrahochmolekulare Ethylenhomo- oder -copolymer kann gegebenenfalls eine Menge von 0 bis 10 Gew.-% an einem oder mehreren der vorstehend genannten Comonomeren enthalten.

Die erfindungsgemäße Formmasse besitzt ferner einen Schmelzflussindex gemäß ASTM D 1238, ausgedrückt als MFI<sub>190/5</sub>, im Bereich von 0,01 bis 10 dg/min und eine Viskositätszahl  $VZ_{\text{ges}}$ , gemessen nach ISO/R 1191 in Dekalin bei einer Temperatur von 135°C im Bereich von 190 bis 700  $\text{cm}^3/\text{g}$ , vorzugsweise von 250 bis 500  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

Die Trimodalität kann als Maß für die Lage der Schwerpunkte der drei Einzelmolmassenverteilungen mit Hilfe der Viskositätszahlen  $VZ$  nach ISO/R 1191 der in den aufeinanderfolgenden Polymerisationsstufen gebildeten Polymeren beschrieben werden. Hierbei sind folgende Bandbreiten der in den einzelnen Reaktionsstufen gebildeten Polymeren zu berücksichtigen:

Die an dem Polymer nach der ersten Polymerisationsstufe gemessene Viskositätszahl  $VZ_1$  ist identisch mit der Viskositätszahl  $VZ_A$  des niedermolekularen Polyethylens A und liegt erfindungsgemäß im Bereich von 40 bis 180  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

$VZ_B$  des in der zweiten Polymerisationsstufe gebildeten höhermolekularen Polyethylens B läßt sich nach der folgenden mathematischen Formel berechnen:

$$VZ_B = \frac{VZ_2 - w_1 \cdot VZ_1}{1 - w_1}$$

wobei  $w_1$  für den Gewichtsanteil des in der ersten Stufe gebildeten niedermolekularen Polyethylens steht, gemessen in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in den beiden ersten Stufen gebildeten Polyethylens mit bimodaler Molmassenverteilung, und  $VZ_2$  für die Viskositätszahl, die an dem Polymer nach der zweiten Polymerisationsstufe gemessen

wird. Der für  $VZ_B$  errechnete Wert liegt normalerweise im Bereich von 150 bis 800 cm<sup>3</sup>/g.

$VZ_C$  für das in der dritten Polymerisationsstufe gebildete ultrahochmolekulare Homo- oder Copolymer C berechnet sich nach der folgenden mathematischen Formel:

$$VZ_C = \frac{VZ_3 - w_2 \cdot VZ_2}{1 - w_2} \quad 5$$

wobei  $w_2$  für den Gewichtsanteil des in den beiden ersten Stufen gebildeten Polyethylens mit bimodaler Molmassenverteilung steht, gemessen in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in allen drei Stufen gebildeten Polyethylens mit trimodaler Molmassenverteilung, und  $VZ_3$  für die Viskositätszahl, die an dem Polymer nach der dritten Polymerisationsstufe gemessen wird und die identisch ist mit der oben bereits erwähnten  $VZ_{ges}$ . Der für  $VZ_C$  errechnete Wert liegt erfindungsgemäß im Bereich von 900 bis 3000 cm<sup>3</sup>/g. 10

Das Polyethylen wird durch Polymerisation der Monomeren in Suspension oder bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120°C, einem Druck im Bereich von 2 bis 60 bar und in Gegenwart eines hochaktiven Ziegler-Katalysators erhalten, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist. Die Polymerisation wird dreistufig, d. h. in drei hintereinander geschalteten Stufen in Suspension in einem inerten, gesättigten Kohlenwasserstoff geführt, wobei die Molmasse jeweils mit Hilfe von zudosiertem Wasserstoff geregelt wird. 15

Die für die vorstehend beschriebene kaskadierte Fahrweise erforderliche Langzeitaktivität des Polymerisationskatalysators wird durch einen speziell entwickelten Ziegler Katalysator gewährleistet. Ein Maß für die Tauglichkeit dieses Katalysators ist seine extrem hohe Wasserstoffansprechbarkeit und seine über eine lange Zeitdauer von 1 bis 8 h gleichbleibend hohe Aktivität. Beispiele für einen derart tauglichen Katalysator sind die in den Patentschriften EP 0 532 551, EP 0 068 257 und EP 0 401 776 aufgeführten Umsetzungsprodukte von Magnesiumalkoholaten mit Übergangsmetallverbindungen des Titans, Zirkons oder Vanadiums und einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der Gruppen I, II oder III des Periodensystems. 20

Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse kann neben dem Polyethylen noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldeaktivatoren, peroxidzerstörende Verbindungen, basische Costabilisatoren in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, aber auch Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel oder Kombinationen von diesen in Gesamtmengen von 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung. 30

Die erfindungsgemäße Formmasse eignet sich besonders gut zur Herstellung von Hohlkörpern wie Kraftstoffkanister, chemikalienresistente Gebinde, Kanister, Fässer und Flaschen, indem die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250°C plastifiziert und dann durch eine Düse in eine Blasform ausgepreßt und dort abgekühlt wird.

Für die Verarbeitung zu Hohlkörpern können sowohl konventionelle Einschnckenextruder mit glatter Einzugszone als auch Hochleistungsextruder mit feingenutetem Zylinder und förderwirksamem Einzug eingesetzt werden. Die Schnecken werden typischerweise als Dekompressionsschnecken ausgelegt mit einer Länge von 25 bis 30 D (D = Ø). Die Dekompressionsschnecken besitzen eine Austragszone, in der Temperaturunterschiede in der Schmelze ausgeglichen werden und in der die durch Scherung entstandenen Relaxationsspannungen abgebaut werden sollen. 35

#### Beispiel 1 (erfindungsgemäß) 40

Die Polymerisation von Ethylen wurde in einem kontinuierlichen Verfahren in drei hintereinander in Serie geschalteten Reaktoren betrieben. In den ersten Reaktor wurde ein Polymerisationskatalysator, ausreichend Suspensionsmittel, Ethylen und Wasserstoff eingespeist. Die Menge an Ethylen und Wasserstoff wurde so eingestellt, dass auf neun Volumenteile Ethylen ein Volumenteil Wasserstoff entfiel. 45

Der Polymerisationskatalysator setzt sich aus einem Prokatalysatorfeststoff (erhalten aus der Umsetzung eines Magnesiumalkoholates mit einer Übergangsmetallverbindung des Titans, Zirkons, Vanadiums und einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der Gruppe I, II oder III des Periodensystems in einem inerten gesättigten Kohlenwasserstoff) und einem Cokatalysator (bestehend aus einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der Gruppe I, II oder III des Periodensystems) zusammen. 50

In den ersten Reaktor wurden der Prokatalysator und der Cokatalysator/Triethylaluminium im Verhältnis 1/10 (mol/mol) kontinuierlich zudosiert.

Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 76°C und einem Druck von 0,78 MPa über eine Zeitdauer von 3,3 h bei einem Wasserstoffgehalt im Gasraum von 67–68 Vol.% durchgeführt. 55

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem die Menge an Wasserstoff auf 16 Volumenteile im Gasraum reduziert und die Menge an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 0,6 Volumenteile im Gasraum angehoben war. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte über eine H<sub>2</sub>-Zwischenentspannung.

Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 84°C und einem Druck von 0,5 MPa über eine Zeitdauer von 0,9 h durchgeführt. 60

Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde in den dritten Reaktor überführt und die Wasserstoffmenge im Gasraum auf < 5 Vol.% sowie die Menge an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 0,5 Vol.% reduziert.

Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 47°C und einem Druck von < 0,23 MPa über eine Zeitdauer von 0,5 h durchgeführt.

Die den dritten Reaktor verlassende Polymersuspension wird nach Abtrennen des Suspensionsmittels und Trocknen der Granulierung zugeführt. 65

Die für die nach Beispiel 1 hergestellte Polyethylen-Formmasse geltenden Viskositätszahlen und Mengenanteile  $w_A$ ,  $w_B$  und  $w_C$  an Polymer A, B und C sind zusammen mit den entsprechenden Daten der Beispiele 2 bis 4 in der später auf-

geführten Tabelle 1 angegeben.

#### Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

5 Beispiel 1 wurde mit folgenden Änderungen nachgestellt: Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 82°C und einem Druck von 0,89 MPa über eine Zeitdauer von 2,6 h bei einem Wasserstoffgehalt im Gasraum von 68 Vol.% durchgeführt.

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem die Menge an Wasserstoff auf 10 Volumenteile im Gasraum reduziert und die Menge an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 0,7 Volumenteile im Gasraum angehoben war. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte über eine H<sub>2</sub>-Zwischenentspannung.

10 Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 0,37 MPa über eine Zeitdauer von 1,1 h durchgeführt.

Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde in den dritten Reaktor überführt und die Wasserstoffmenge im Gasraum auf 0,6 Vol.% sowie die Menge an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 0,8 Vol.% reduziert.

15 Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 0,15 MPa über eine Zeitdauer von 0,6 h durchgeführt.

#### Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

20 Beispiel 2 wurde mit folgenden Änderungen nachgestellt: Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 0,74 MPa über eine Zeitdauer von 2,1 h bei einem Wasserstoffgehalt im Gasraum von 65 Vol.% durchgeführt.

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem die Menge an Wasserstoff auf 4,1 Volumenteile im Gasraum reduziert und die Menge an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 1,1 Volumenteile im Gasraum angehoben war. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte über eine H<sub>2</sub>-Zwischenentspannung.

25 Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 0,24 MPa über eine Zeitdauer von 0,9 h durchgeführt.

Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde in den dritten Reaktor überführt und die Wasserstoffmenge im Gasraum auf 1,1 Vol.% sowie die Menge an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 0,8 Vol.% reduziert.

30 Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 60°C und einem Druck von 0,12 MPa über eine Zeitdauer von 0,5 h durchgeführt.

#### Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

35 Beispiel 3 wurde mit folgenden Änderungen nachgestellt: Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 0,82 MPa über eine Zeitdauer von 2,2 h bei einem Wasserstoffgehalt im Gasraum von 74 Vol.% durchgeführt.

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem die Menge an Wasserstoff auf 4,0 Volumenteile im Gasraum reduziert und die Menge an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 1,3 Volumenteile im Gasraum angehoben war. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte über eine H<sub>2</sub>-Zwischenentspannung.

40 Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 0,20 MPa über eine Zeitdauer von 0,9 h durchgeführt.

Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde in den dritten Reaktor überführt und die Wasserstoffmenge im Gasraum auf 1,0 Vol.% sowie die Menge an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 1,0 Vol.% reduziert.

45 Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 60°C und einem Druck von 0,08 MPa über eine Zeitdauer von 0,5 h durchgeführt.

50

55

60

65

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	VB
$W_A$	0,35	0,45	0,55	0,55	0,52
$W_B$	0,55	0,45	0,35	0,35	0,48
$W_C$	0,10	0,10	0,10	0,10	0
$VZ_1$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	80	80	100	60	55
MFR(2) Pulver	3,5	2,3	2,0	2,8	0,52
MFR(3) Pulver	1,2	0,7	0,55	0,56	---
$VZ_{\text{ges}}$ Pulver	316	328	404	378	333
MFR/5 [ $\text{g}/10'$ ] Gran.	1,07	0,55	0,30	0,36	0,40
MFR/21,6 [ $\text{g}/10'$ ] Gran.	17,9	11	9,5	13,1	13,4
FRR 21,6/5 Granulat	17	20	31,6	36,3	33,6
$VZ$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] Granulat	306	325	392	373	329
Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] Gran.	0,954	0,953	0,953	0,954	0,954
Bruch- zähigkeit $0^\circ\text{C}$ [ $\text{kJ}/\text{m}^2$ ]	9,6	10,7	12,6	7,8	6
BKM [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ]	1270	1200	1240	1280	1275
SR- Rheometer [%]	200	151	153	143	91
Risstest [h]	3,7	16	54,2	54,1/54	39

Die Kerbschlagzähigkeit<sub>ISO</sub> wird nach der ISO 179 gemessen. Die Dimension der Probe beträgt  $10 \times 4 \times 80$  mm, wobei eine V-Kerbe mit einem Winkel von  $45^\circ$ , einer Tiefe von 2 mm und einem Kerbgrundradius von 0,25 mm eingenutet wird.

Der Biegekriechmodul wird nach DIN 54852-Z4 als Einminutenwert gemessen.

# Vergleichsbeispiel

Es wurde ein bimodales Produkt mit vergleichbaren Produktkenndaten (MFR, Dichte, VZ) hergestellt.

Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 84°C und einem Druck von 0,90 MPa über eine Zeitdauer von 4,2 h bei einem Wasserstoffgehalt im Gasraum von 76 Vol. % durchgeführt.

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem die Menge an Wasserstoff auf 3,0 Volumenteile im Gasraum reduziert und die Menge an C<sub>4</sub>-Comonomer auf 1,9 Volumenteile im Gasraum angehoben war. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte über eine H<sub>2</sub>-Zwischenentspannung.

Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 83°C und einem Druck von 0,21 MPa über eine Zeitdauer 1,3 h durchgeführt.

Tabelle 2

HK-Prüfung auf Bekum BAE 3,500 ml Rundflasche

	1	2	3	4	VB 1
Typ		GX 4047			
CM-Nr.	940419	940431	940424	940425	
Grundspalt	150	150	150	150	(600) ?
Drehzahl [u/min]	17,7	17,7	17,7	17,7	--
Blaszeit [sec]	15	14,0	12,0	11,2	12
Gewicht [g]	41,4	37,4	36,0	35,6	38
Wanddicke [mm]	1,2	1,00	0,90	0,85	--
Schweißnaht- dicke [mm]	2,0	2,0	1,0	1,0	(0,5) (V-Kerbe)
Schmelzbruch [Note]	2	2	2	2	2
Stippen [Note]	2	2	2	3	1
Bemerkung	matt	matt	matt	matt	matt

## Patentansprüche

1. Polyethylen Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die eine Gesamtdichte von  $\geq 0,940 \text{ g/cm}^3$  besitzt und einen  $\text{MFI}_{190/5}$  im Bereich von 0,01 bis 10 dg/min, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie eine Menge von 30 bis 60 Gew.-% an niedermolekularem Ethylenhomopolymer A enthält, das eine Viskositätszahl  $\text{VZ}_A$  im Bereich von 40 bis 150  $\text{cm}^3/\text{g}$ , besitzt, eine Menge von 30 bis 65 Gew.-% an hochmolekularem Copolymer B aus Ethylen und einem weiteren Olefin mit 4 bis 10 C-Atomen, das eine Viskositätszahl  $\text{VZ}_B$  im Bereich von 150 bis 800  $\text{cm}^3/\text{g}$ , besitzt, und eine Menge von 1 bis 30 Gew.-% an ultrahochmolekularem Ethylenhomo- oder -copolymer C, das eine

Viskositätszahl  $VZ_C$  im Bereich von 900 bis 3000  $\text{cm}^3/\text{g}$  besitzt.

2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine hervorragende Verarbeitbarkeit zu Hohlkörpern aller Art, ausgedrückt durch eine Schwellrate im Bereich von 100 bis 300%, besitzt.

3. Verfahren zum Herstellen einer Polyethylen Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Polymerisation der Monomeren in Suspension bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120°C, einem Druck im Bereich von 2 bis 60 bar und in Gegenwart eines hochaktiven Ziegler-Katalysators durchgeführt wird, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation dreistufig geführt wird, wobei die Molmasse des in jeder Stufe hergestellten Polyethylens jeweils mit Hilfe von Wasserstoff geregelt wird. 5

4. Verwendung einer Polyethylen Formmasse nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von Hohlkörpern wie Kraftstoffbehälter, Kanister, Fässer oder Flaschen, wobei die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250°C plastifiziert und dann durch eine Düse in eine Blasform ausgepresst und dort abgekühlt wird. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -